

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-106278

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

B41J 2/01

H05B 33/10

(21)Application number : 10-248816

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 02.09.1998

(72)Inventor : SEKI SHUNICHI  
KIGUCHI HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 09237103  
10214596Priority date : 02.09.1997  
29.07.1998

Priority country : JP

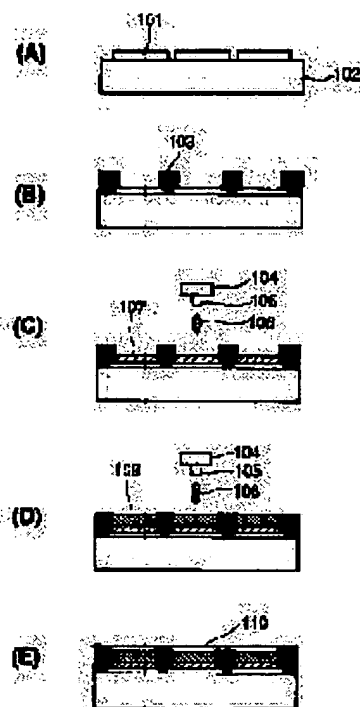
JP

## (54) MANUFACTURE OF ORGANIC EL ELEMENT AND THE ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide, in a short time at a low cost a composition for a hole injection transport layer, capable of optimizing materials and element design and achieving highly accurate film formation through patterning.

SOLUTION: This composition for a hole injection transport layer is used for forming a hole injection transport layer 107 of an organic EL element by patterning by the use of an ink jet type recording head 105, and contains a conducting compound, which is a component of the hole injection transport layer 107, and a solvent. The angle of contact for the ink jet type recording head 105 with a material constituting an ink discharge nozzle face is in the range of 30° to 170°. Viscosity is in the range of 1 to 20 cp, and surface tension is in the range of 20 to 70 dyne. Such physical properties enable optimization of materials and element design, and the composition 106 for the hole injection transport layer can be provided that enables highly accurate film formation through patterning to be achieved easily in a short time at low cost.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The constituent for hole-injection transporting beds it is the constituent used in order to carry out patterning formation of the hole-injection transporting bed of an organic EL element using an ink-jet formula recording head, and the range of whose contact angle to the material which constitutes the ink regurgitation nozzle side of the aforementioned ink-jet formula recording head including a conductive compound and a solvent is 30 to 170 degrees.

[Claim 2] The constituent for hole-injection transporting beds whose viscosity it is the constituent used in order to carry out patterning formation of the hole-injection transporting bed of an organic EL element using an ink-jet formula recording head, and is the range of 1cp to 20cp(s) including a conductive compound and a solvent.

[Claim 3] The constituent for hole-injection transporting beds it is the constituent used in order to carry out patterning formation of the hole-injection transporting bed of an organic EL element using an ink-jet formula recording head, and the range of whose surface tension is 20 to 70 dynes including a conductive compound and a solvent.

[Claim 4] The constituent for hole-injection transporting beds whose viscosity it is the constituent used in order to carry out patterning formation of the hole-injection transporting bed of an organic EL element using an ink-jet formula recording head, and the range of the contact angle to the material which constitutes the ink regurgitation nozzle side of the aforementioned ink-jet formula recording head including a conductive compound and a solvent is 30 to 170 degrees, and is the range of 1cp to 20cp(s).

[Claim 5] The constituent for hole-injection transporting beds it is the constituent used in order to carry out patterning formation of the hole-injection transporting bed of an organic EL element using an ink-jet formula recording head, and viscosity is the range of 1cp to 20cp(s) including a conductive compound and a solvent, and the range of whose surface tension is 20 to 70 dynes.

[Claim 6] The constituent for hole-injection transporting beds it is the constituent used in order to carry out patterning formation of the hole-injection transporting bed of an organic EL element using an ink-jet formula recording head, and the range of surface tension is 20 to 70 dynes including a conductive compound and a solvent, and the range of whose contact angle to the material which constitutes the ink regurgitation nozzle side of the aforementioned ink-jet formula recording head is 30 to 170 degrees.

[Claim 7] The constituent for hole-injection transporting beds it is the constituent used in order to carry out patterning formation of the hole-injection transporting bed of an organic EL element using an ink-jet formula recording head, and the range of the contact angle to the material which constitutes the ink regurgitation nozzle side of the aforementioned ink-jet formula recording head including a conductive compound and a solvent is 30 to 170 degrees, and viscosity is the range of 1cp to 20cp(s), and the range of whose surface tension is 20 to 70 dynes.

[Claim 8] The aforementioned conductive compound is a constituent for hole-injection transporting beds given in any or the 1st term among the claims 1 or claims 7 which it is in any of polymeric materials or low-molecular material.

[Claim 9] The concentration of the aforementioned conductive compound is a constituent for hole-injection transporting beds given in any or the 1st term among the claims 1 or claims 8 which are the range of 0.01wt% or 10wt(s)%.

[Claim 10] It is a constituent for hole-injection transporting beds given in any or the 1st term among the claims 1 or claims 9 which exist after the aforementioned conductive compound has been dissolved or distributed by the polar solvent as the aforementioned solvent.

[Claim 11] The aforementioned polar solvent is water and a constituent for hole-injection transporting beds according to claim 10 which is the mixed solvent of a lower alcohol.

[Claim 12] The aforementioned lower alcohol is a constituent for hole-injection transporting beds according to claim 11 which is a methanol or ethanol.

[Claim 13] The constituent for hole-injection transporting beds according to claim 10 whose aforementioned polar

solvent is a mixed solvent of water and a cellosolve system solvent.

[Claim 14] The aforementioned cellosolve system solvent is a constituent for hole-injection transporting beds according to claim 13 which is ethoxy ethanol.

[Claim 15] It is a constituent for hole-injection transporting beds given in any or the 1st term among the claims 1 or claims 14 by which the wetting agent is contained in the aforementioned constituent.

[Claim 16] The aforementioned wetting agent is a constituent for hole-injection transporting beds according to claim 15 which is a glycerol.

[Claim 17] How to manufacture the constituent for hole-injection transporting beds of a publication through an ultrasonication process and a filtration process in any or the 1st term among a claim 1 or a claim 16.

[Claim 18] the batch which is characterized by providing the following and which was divided for every pixel field -- a member -- the manufacture method of the organic EL element which has the laminated structure of the hole-injection transporting bed formed inside and a luminous layer The process which forms a batch member equipped with opening corresponding to the aforementioned pixel field on a substrate Process \*\*\*\*\* which carries out dryness processing of the process which fills up any or the 1st term with the constituent for hole-injection transporting beds of a publication among a claim 1 or a claim 17, and the constituent for hole-injection transporting beds with which it filled up in the aforementioned opening, and forms a hole-injection transporting bed in the aforementioned opening using an ink-jet formula recording head

[Claim 19] The organic EL element manufactured by the manufacture method according to claim 18.

[Claim 20] The organic EL element which was manufactured by the manufacture method according to claim 18 and whose thickness of the aforementioned hole-injection transporting bed is 0.1 micrometers or less.

[Claim 21] The organic EL element which was manufactured by the manufacture method according to claim 18 and whose membrane resistance of the aforementioned hole-injection transporting bed is the range of the  $0.5 \times 10^9$  ohm/m<sup>2</sup> or the  $5 \times 10^9$  ohm/m<sup>2</sup>.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of organic EL (electroluminescence) element which is used for a display, the display light source, etc. and which is an electric light emitting device. Especially, it is involved in the suitable constituent for hole-injection transporting beds for ink-jet patterning.

[0002]

[Description of the Prior Art] When a charge is impressed on both sides of the solid-state thin film containing a fluorescence nature organic molecule by the electrode, cathode to an electron is poured in for an electron hole (hole) from an anode plate, and these carriers move by impression electric field in the inside of a thin film, and recombine. The element using the fluorescence which the energy emitted at the time of this reunion is consumed by formation of the singlet excitation state (molecule exciton) of a fluorescence molecule, and is emitted with the relief to the ground state of this singlet exciton is an organic EL element.

[0003] By the way, in the monolayer type constituent child who consists only of a luminous layer, luminous efficiency is low, and since a problem is in endurance, the anode plate and the two-layer structure type element which prepared the hole-injection transporting bed with sufficient adhesion between luminous layers are proposed. By adopting a laminated structure, the luminous efficiency of EL light emitting device and endurance can be raised by control of pouring/transportation balance of a carrier, and the recombination part of a carrier. Moreover, according to the laminated structure, since functions, such as luminescence, and pouring/transportation, can be made to share with a separate material, it has the advantage that the optimal design of material and an element becomes possible.

[0004] As a hole-injection transporting-bed compound of a bilayer laminating type organic EL element, a porphyrin compound (U.S. Pat. No. 4356429, said 4720432 numbers), an aniline, pyridines and those derivative low-molecular (publication-number 3-34382 No.), or the \*\*\*\* hole-injection transporting bed for carbon layers (publication-number 8-31573 No.) is proposed until now. The forming-membranes method by vacuum deposition or the spatter is common to hole-injection transporting-bed formation using such low-molecular system material. The poly aniline (Nature, 357,477 (1992)) etc. is known as polymeric materials, and membranes are formed with wet methods, such as a spin coat.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the forming-membranes method by vacuum deposition or the spatter is batch processing, and since it has a long time, mass-production efficiency is bad [ the method ]. Moreover, in the case of low-molecular material, it is easy to crystallize after membrane formation, and has the technical problem that the reliability of an element falls. On the other hand, although the flexibility on a molecular design is high in the case of polymeric materials, and optimization of material has an advantage of a plain-gauze cone since it is wet, the forming-membranes methods, such as a spin coat, have the big problem of wasting most material.

[0006] Furthermore, when detailed patterning of material, such as a full color display, is needed, in a vacuum deposition, highly precise patterning has the fundamental problem that it is difficult and there is no resistance in material to the patterning process by photo lithography. Also in polymeric materials, it has the same problem. Since the material used as a hole-injection transporting bed or a buffer layer has conductivity, if it cannot realize perfect patterning, it becomes the cause which causes the short circuit between the pixels of the next door prepared on the same substrate.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Then, this invention makes it a technical problem to offer the constituent for hole-injection transporting beds which can perform optimization of material or an element design and can perform

patterning membrane formation with a high precision by simplicity, the short time, and the low cost. Moreover, let it be a technical problem to offer the manufacture method of the constituent for hole-injection transporting beds. Moreover, let it be a technical problem to offer the manufacturing method of the organic EL element using this constituent. Furthermore, let it be a technical problem to offer the organic EL element excellent in the luminescence property manufactured by this manufacture method.

[0008] The constituent for hole-injection transporting beds of this invention is a constituent used in order to carry out patterning formation of the hole-injection transporting bed of an organic EL element using an ink-jet formula recording head, and has the following physical-properties-properties (a contact angle, viscosity, surface tension) including the wetting agent for making easy the polar solvent in which the conductive compound which forms a hole-injection transporting bed is distributed or dissolved, and ink-jet patterning.

[0009] (1) As for the contact angle of the material and the constituent for hole-injection transporting beds which constitute the nozzle side of a contact angle ink-jet formula recording head, it is desirable to set it as the range of 30deg-170deg. It is desirable to set it as the range of 35deg-65deg especially.

[0010] When the constituent for hole-injection transporting beds has the contact angle of this range, the flight deflection at the time of \*\*\*\* can be suppressed, and precise \*\*\*\* control is attained. the \*\* time which the wettability in the nozzle side of the constituent for hole-injection transporting beds increases, and breathes out the constituent for hole-injection transporting beds when a contact angle is less than 30 degs -- the constituent for hole-injection transporting beds -- a nozzle -- it may adhere to the circumference of a hole asymmetrically in this case, a nozzle -- since attraction works between the constituents for hole-injection transporting beds made into the constituent for hole-injection transporting beds adhering to the hole, and how to breathe out, it will be breathed out by the uneven force, flight deflection arises, and the constituent for hole-injection transporting beds cannot reach a target position Moreover, flight deflection frequency increases. if a contact angle exceeds 170deg(s) on the other hand -- the constituent for hole-injection transporting beds, and a nozzle -- an interaction with a hole serves as the minimum, and since the configuration of the meniscus in the nose of cam of a nozzle is not stabilized, control of the discharge quantity of the constituent for hole-injection transporting beds and \*\*\*\* timing becomes difficult

[0011] in addition, flight deflection -- the constituent for hole-injection transporting beds -- a nozzle -- when it is made to breathe out from a hole, it says that the impact position of the constituent for hole-injection transporting beds produces a gap of 30 micrometers or more to a target position Moreover, flight deflection frequency means the oscillation frequency of the piezo-electric-crystal thin film of an ink-jet formula recording head, for example, time until the flight deflection at the time of continuation \*\*\*\*\* arises in 14.4kHz.

[0012] (2) The viscosity of the constituent for viscosity hole-injection transporting beds has the desirable range of 1cp-20cp. It is desirable to set it as the range of 2cp-4cp especially.

[0013] the case where the viscosity of the constituent for hole-injection transporting beds is less than 1 cp -- a nozzle -- the meniscus of the constituent for hole-injection transporting beds in a hole is not stabilized, but \*\*\*\* control becomes difficult if viscosity exceeds 20cp(s) on the other hand -- a nozzle -- the constituent for hole-injection transporting beds is smoothly breathed out from a hole -- it cannot make -- a nozzle -- ink \*\*\*\* becomes difficult unless the specification of an ink-jet formula recording head, such as enlarging a hole, is changed case [ furthermore, ] viscosity is large -- the formed element in the constituent for hole-injection transporting beds -- depositing -- being easy -- a nozzle -- the blinding frequency of a hole becomes high

[0014] (3) As for the surface tension of the constituent for surface tension hole-injection transporting beds, it is desirable to set it as the range of 20 dynes - 70 dynes. It is desirable to set up within the limits of 25 dynes - 40 dynes especially.

[0015] By setting it as the surface tension within the limits of this, like the contact angle mentioned above, flight deflection can be suppressed and flight deflection frequency can be reduced. If surface tension is set to 70 dynes or more, since a meniscus configuration will not be stabilized at the nozzle nose of cam, control of the discharge quantity of the constituent for hole-injection transporting beds and \*\*\*\* timing becomes difficult. On the other hand, since the wettability [ as opposed to / that surface tension is less than 20 dynes / the component of a nozzle side ] of the constituent for hole-injection transporting beds increases, like the case where it is the above-mentioned contact angle, flight deflection arises and flight deflection frequency becomes high.

[0016] this flight deflection -- mainly -- a nozzle -- although it generates by the case where the wettability of a hole is uneven, the blinding by adhesion of the formed element of the constituent for hole-injection transporting beds, etc., it is cancelable what (henceforth "FURRASSHINGU") an ink-jet formula recording head is cleaned for This FURRASSHINGU is the structure which makes the constituent for hole-injection transporting beds of the specified quantity breathe out compulsorily, if it manipulates at an ink-jet formula recording head mechanism, neither blinding nor flight deflection is usually prevented and \*\*\*\* of the constituent for hole-injection transporting beds is no longer

performed fixed time (henceforth the "Flushing time"). The nozzle which is not breathing out the constituent for hole-injection transporting beds dries, and this Flushing time means time until it starts flight deflection, and serves as an index which shows the property of the constituent for hole-injection transporting beds. Since it can say that it is suitable for the printing technique of an ink jet so that the Flushing time is long, \*\*\*\*\* which is stabilized for a long time and breathes out the constituent for hole-injection transporting beds is made.

[0017] Therefore, by having the above-mentioned physical-properties value, the constituent for hole-injection transporting beds can lengthen Flushing time, and can hold the interface of the atmosphere and the constituent for hole-injection transporting beds in the fresher state. Moreover, since concentration of the dot of the constituent for hole-injection transporting beds breathed out can be made uniform, generating of the nonuniformity of the constituent for hole-injection transporting beds etc. can be prevented. Furthermore, since it excels in flight rectilinear-propagation nature, control of an ink-jet formula recording head becomes easy, and a manufacturing installation can be considered as simple composition.

[0018] In addition, the mixed solvent of water and a lower alcohol (for example, a methanol or ethanol) is desirable as a polar solvent. Moreover, it is good also as a mixed solvent of water and a cellosolve system solvent (for example, ethoxy ethanol). Moreover, the glycerol of a wetting agent is desirable. Furthermore, the manufacture method of the constituent for hole-injection transporting beds of this invention is adjusted through an ultrasonication process and a filtration process.

[0019] the batch by which the manufacture method of the organic EL element of this invention was divided for every pixel field -- a member -- it is formed inside -- The process which forms on a substrate the batch member which is the manufacture method of the organic EL element which has the laminated structure of a hole-injection transporting bed and a luminous layer, and is equipped with opening corresponding to the pixel field, It has the process filled up with the constituent for hole-injection transporting beds of this invention in the aforementioned opening using an ink-jet formula recording head, and the process which carries out dryness processing of the constituent for hole-injection transporting beds with which it filled up in opening, and forms a hole-injection transporting bed. By this method, since conditions, such as thickness of a hole-injection transporting bed and the number of dots, can be adjusted arbitrarily, the size and the pattern of organic EL light emitting device can also be set up arbitrarily.

[0020] The organic EL element of this invention is manufactured by the above-mentioned method, and the thickness of a hole-injection transporting bed sets it to 0.1 micrometers or less. Moreover, the membrane resistance of a hole-injection transporting bed is taken as the range of the  $0.5 \times 10^9$  ohm/m<sup>2</sup> or the  $5 \times 10^9$  ohm/m<sup>2</sup>. The luminescence property of an organic EL element can be raised by setting the thickness of a hole-injection transporting bed, and a membrane resistance as the above-mentioned range.

[0021]

[Embodiments of the Invention] The manufacture method of the constituent for hole-injection transporting beds and an organic EL element and the organic EL element concerning the form of this operation are explained below form 1. of implementation of invention.

[0022] The constituent for hole-injection transporting beds is used for the pattern membrane formation by the ink-jet method including the conductive compound which mainly forms a hole-injection transporting bed, a distributed solvent, and a wetting agent. The conductive compound which forms this hole-injection transporting bed has a desirable compound with ionization potential lower than an anode plate. For example, when ITO is used as a positive electrode, porphyrin compounds, such as a copper phthalocyanine, are mentioned as a low-molecular system material.

[0023] In addition, other additives and coat stabilizing material may be added, for example, a viscosity modifier, an antioxidant, pH modifier, antiseptics, a resin emulsion, a leveling agent, etc. can be used.

[0024] (Example) As a conductive compound (hole-injection transporting-bed component), the physical-properties-property of the constituent for hole-injection transporting beds at the time of using a copper phthalocyanine was examined. The sample adjusted the constituent 1 or constituent 10 shown in Table 1 or 10.

[0025] Constituent 1 [0026]

[Table 1]

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	70
湿潤剤	グリセリン	5

[0027] Constituent 2 [0028]

[Table 2]

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	65
	メタノール	5
湿潤剤	グリセリン	5

## [0029] Constituent 3 [0030]

[Table 3]

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	65
	エトキシエタノール	5
湿潤剤	グリセリン	5

## [0031] Constituent 4 [0032]

[Table 4]

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	メタノール	70
湿潤剤	グリセリン	5

## [0033] Constituent 5 [0034]

[Table 5]

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	N, N-メチルホルムアミド	70
湿潤剤	グリセリン	5

## [0035] Constituent 6 [0036]

[Table 6]

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	75
湿潤剤	—	0

## [0037] Constituent 7 [0038]

[Table 7]

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	70
	メタノール	5
湿潤剤	—	0

## [0039] Constituent 8 [0040]

[Table 8]

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	70
	エトキシエタノール	5
湿潤剤	—	0

[0041] Constituent 9 [0042]

[Table 9]

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	65
	ブトキシエタノール	5
湿潤剤	グリセリン	5

[0043] Constituent 10 [0044]

[Table 10]

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	65
	イソプロピルアルコール	5
湿潤剤	グリセリン	5

[0045] (\*\*\*\* evaluation) The contact angle, viscosity, and surface tension to the nozzle side component which constitutes the ink-jet formula recording head of the constituent 1 shown in Table 1 - 8 - a constituent 8 were measured, and those \*\*\*\*\* were evaluated. Regurgitation evaluation was performed using ink-jet print equipment (Epson MJ-500C).

[0046] In addition, viscosity is 20 degrees C in measured value. These results are shown in Table 11.

[0047]

[Table 11]

組成物	接触角 [°]	粘度 [c p]	表面張力 [dyne]	吐出性
1	135	3.8	62.8	○
2	91	3.6	40.8	○
3	62	3.1	39.8	◎
4	22	0.8	23.1	×
5	175	0.9	81.0	×
6	118	1.1	71.0	×
7	28	0.8	68.8	×
8	27	0.9	69.2	×

[0048] 170 degrees especially of this result to contact angles are understood that 35 to 65 degrees are desirable from 30 degrees. Moreover, especially viscosity has 2cp to desirable 4cp(s) 20 cps from 1cp, and 70 dynes especially of surface tension are understood that the range of 25 to 40 dynes is desirable from 20 dynes.

[0049] Moreover, it turns out that the constituent 1 with which the glycerol is mixed as a wetting agent, or the constituent 3 is excellent in regurgitation nature as compared with the constituent 6 or constituent 8 with which the wetting agent is not mixed. Therefore, it is desirable that the wetting agent is contained in an ink constituent. By mixing a wetting agent, an ink constituent can prevent drying and solidifying with a nozzle mouth effectively. As this wetting agent, although polyhydric alcohol, such as a glycerol and a diethylene glycol, is mentioned for example, especially a glycerol is desirable.

[0050] (Process of the constituent for hole-injection transporting beds) The constituent 1 shown in Table 1 or 3, and 9 and Table 10, respectively or the constituent 3 and the constituent 9, and the constituent 10 were manufactured, and the particle size distribution of the hole-injection transporting-bed formation compound before and behind ultrasonication (copper phthalocyanine) were measured. Furthermore, the membrane formation nature of the hole-injection



transporting bed formed of ink-jet method patterning was evaluated after ultrasonication using the above-mentioned constituent for hole-injection transporting beds which passed through the filtration process.

[0051] These results are shown in Table 12. The rate of particle size distribution 1 micrometer or less showed the effect of ultrasonication.

[0052] In addition, the particle size in styrene acrylic resin dispersion liquid is 1 micrometers or more.

[0053]

[Table 12]

組成物	1 $\mu\text{m}$ の粒径の割合 (%)		成膜性
	超音波処理前	超音波処理後	
1	4.8	46.8	○
2	2.8	31.4	○
3	4.2	43.5	◎
9	2.5	18.5	×
10	3.9	18.2	×

[0054] This result shows that dispersibility can be raised by ultrasonication of the aforementioned dispersion liquid for 4 hours. Moreover, a more uniform hole-injection transporting-bed film can be obtained by filtering ultrasonication dispersion liquid further. Moreover, when that it is a mixed solvent with water or water, a methanol, or ethoxy ethanol uses these solvents preferably (a constituent 1 or constituent 3) as a distributed polar solvent of a conductive compound, it turns out that membrane formation nature is also good.

[0055] (Manufacturing process of an organic EL element) The procedure shown below performed patterning membrane formation of the hole-injection transporting bed by the ink-jet method using the constituent 1 or constituent 3 shown in Table 1 or 3, and the organic EL element was manufactured.

[0056] Anode plate formation process (view 1 (A))

This process is a process which forms an anode plate 101 on a glass substrate 102. As a glass substrate 102, chemicals, such as an acid and alkali, are hard to be invaded and what can be mass-produced is desirable. An ITO transparent electrode is formed by the thickness of 0.1 micrometers on a substrate 102, and patterning is carried out in 100-micrometer pitch.

[0057] a batch -- a member -- a formation process (this drawing (B))

this process -- a glass-substrate 102 top -- a batch -- it is the process which forms a member 103 Specifically, between anode plates (ITO electrode) 101 was filled, and the nonphotosensitivity polyimide (batch member) which served as the ink lappet prevention wall (bank) was formed by photo lithography. The nonphotosensitivity polyimide carried out to 2.0 micrometers in width of face of 20 micrometers, and thickness.

[0058] The constituent regurgitation process for hole-injection transporting beds (this drawing (C))

Furthermore, the constituent 1 for hole-injection transporting beds or 3 (106 in drawing) was breathed out from the head 105 of ink-jet print equipment (Epson MJ-800C) 104, and patterning membrane formation of the hole-injection transporting bed 107 was carried out. The hole-injection transporting bed was formed by 200-degree-C processing [ dryness ] for 10 minutes after pattern membrane formation. At the time of the constituent regurgitation for hole-injection transporting beds, the application over a bank was not seen but the highly precise hole-injection transporting-bed pattern was obtained.

[0059] Luminous layer constituent restoration process (this drawing (D))

Subsequently, the PPV precursor (poly (Para-phenylenevinylene)) constituent was manufactured as a green luminous layer. The luminous layer constituent 108 was breathed out with the ink-jet method, and patterning membrane formation of the luminous layer 109 was carried out. You may use PPV which doped the coumarin which shows PPV which doped the Rhodamine B which shows red luminescence as a luminous layer 109, and blue luminescence. Manufacture of a high definition full color organic EL display is attained by carrying out patterning of red, green, and the luminous layer that shows blue three-primary-colors luminescence further on a hole-injection transporting bed.

[0060] Cathode formation process (this drawing (E))

Finally, the vacuum evaporation of the cathode 110 was carried out, and the organic EL element was formed so that a luminous layer 109 might be covered.

[0061] (Membrane formation evaluation of a hole-injection transporting bed) In the manufacturing process of the above-mentioned organic EL element, the thickness of the hole-injection transporting bed when changing the number of times of the regurgitation of the constituent for hole-injection transporting beds and sheet resistance were measured, and membrane formation nature was evaluated. These results are shown in Table 13.

[0062]

[Table 13]

組成物	吐出回数	膜厚 [ $\mu\text{m}$ ]	抵抗 [ $\Omega/\text{m}^2$ ]	成膜性	発光輝度 [ $\text{cd}/\text{m}^2$ ]
1	1	0.05	$5.0 \times 10^9$	○	2000
	3	0.14	$1.7 \times 10^9$	○	1900
	5	0.26	$0.9 \times 10^9$	×	1600
2	1	0.03	$0.7 \times 10^9$	◎	2000
	3	0.1	$0.2 \times 10^9$	×	1500
	5	0.14	$0.1 \times 10^9$	×	1500
3	1	0.02	$0.5 \times 10^9$	◎	2000
	3	0.06	$0.2 \times 10^9$	○	1800
	5	0.1	$0.1 \times 10^9$	×	1400

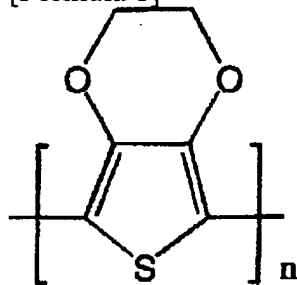
[0063] This result shows that a luminescence property is good, when in the case of low-molecular system material the thickness of a hole-injection transporting bed is 0.05 micrometers or less and a membrane-resistance value is the  $5 \times 10^9$  ohm/ $\text{m}^2$  from the  $0.5 \times 10^9$  ohm/ $\text{m}^2$ .

[0064] (Operation) According to ink-jet method patterning of the gestalt of this operation, detailed patterning is realizable by the short time and the low cost simple. Therefore, there are no worries about the short circuit by the hole-injection transporting bed itself which was not able to be solved by the poor forming-membranes method. Moreover, since control of thickness can be easily performed by the degree of discharge quantity or the number of times of the regurgitation, optimization of a thin film design is attained by it.

[0065] The gestalt of gestalt 2. book implementation of implementation of invention is what made the conductive compound which forms a hole-injection transporting bed the material (polymeric materials) which can form membranes from a solution, and conductive polymers, such as the poly aniline and polysilane, are used for it. PEDT since a property can be adjusted with that water can be especially used as a main solvent, and a mixing ratio (polyethylene dioxythiophene)

[0066]

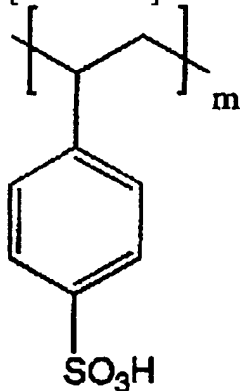
[Formula 1]



[0067] PSS (polystyrene sulfonic acid)

[0068]

[Formula 2]



[0069] \*\*\*\*\* material is desirable.

[0070] (Example) Five kinds (a constituent 11 or constituent 15) which show the constituent for hole-injection transporting beds at the time of using a PEDT/PSS mixed-water solution in Table 14 or 18 as polymeric materials

(hole-injection transporting-bed component) were adjusted, and the physical-properties-property (a contact angle, surface tension, and viscosity) was measured.

[0071] Constituent 11 [0072]

[Table 14]

組成物	材料名	含有量 (wt %)
正孔注入輸送層成分	PEDT/PSS混合水分散液 (1.0 wt %)	20
極性溶媒	水	80
湿潤剤	—	0

[0073] Constituent 12 [0074]

[Table 15]

組成物	材料名	含有量 (wt %)
正孔注入輸送層成分	PEDT/PSS混合水分散液 (1.0 wt %)	20
極性溶媒	N, N-ジメチルホルムアミド	75
湿潤剤	グリセリン	5

[0075] Constituent 13 [0076]

[Table 16]

組成物	材料名	含有量 (wt %)
正孔注入輸送層成分	PEDT/PSS混合水分散液 (1.0 wt %)	20
極性溶媒	水	75
湿潤剤	グリセリン	5

[0077] Constituent 14 [0078]

[Table 17]

組成物	材料名	含有量 (wt %)
正孔注入輸送層成分	PEDT/PSS混合水分散液 (1.0 wt %)	20
極性溶媒	水	70
	メタノール	5
湿潤剤	グリセリン	5

[0079] Constituent 15 [0080]

[Table 18]

組成物	材料名	含有量 (wt %)
正孔注入輸送層成分	PEDT/PSS混合水分散液 (1.0 wt %)	20
極性溶媒	水	65
	エトキシエタノール	10
湿潤剤	グリセリン	5

[0081] Regurgitation evaluation was performed using ink-jet print equipment (Epson MJ-800C). Moreover, evaluation of membrane formation nature evaluated the film state after the application by the regurgitation, and 200 degrees C and the heat-treatment for 10 - 60 minutes. Viscosity is 20 degrees C in measured value.

[0082]

[Table 19]

組成物	接触角[°]	粘度[cp]	表面張力[dyn/cm]	吐出性	成膜性
1	130	1.2	73.0	×	—
2	63	0.9	38.5	×	—
3	120	4.5	68.0	○	△
4	84	4.0	62.3	◎	○
5	64	3.5	40.0	◎	◎

[0083] From the above result, 0.01wt(s)% - 10.0wt% of the concentration of a conductive polymer is desirable to the whole constituent, and is especially desirable. [ 0.1wt% - 5.0wt% of ] It is because the number of times of the regurgitation increases, mass-production efficiency becomes bad, and viscosity becomes high on the other hand even if the concentration of a conductive polymer is too high, in order to obtain required thickness, if the concentration of a conductive polymer is too low.

[0084] Moreover, it is desirable that the wetting agent is contained in the constituent for hole-injection transporting beds. It can prevent effectively that an ink constituent dries and solidifies with an ink-jet nozzle mouth by this. As this wetting agent, although polyhydric alcohol, such as a glycerol and a diethylene glycol, is mentioned for example, a glycerol is desirable. As an addition of a wetting agent, about 5wt%-20wt% is desirable to the amount of the whole constituent.

[0085] As a polar solvent used for the constituent for hole-injection transporting beds, the mixed solvent of water and a lower alcohol or the mixed solvent of water and a cellosolve system solvent is desirable. Adjustment of the contact angle to the material which constitutes the nozzle side of the head for ink jets of the constituent for hole-injection transporting beds, viscosity, and surface tension is attained without spoiling the solubility of a conductive compound, or dispersibility by using these solvents. As a lower alcohol, a methanol and ethanol are more desirable. As a cellosolve system solvent, ethoxy ethanol is more desirable also from the point of membrane formation nature.

[0086] In addition, other additives and coat stabilizing material may be added, for example, a viscosity modifier, an antioxidant, pH modifier, antiseptics, a resin emulsion, a leveling agent, etc. can be used.

[0087] (The manufacture method of the constituent for hole-injection transporting beds) Comparison of the membrane formation nature by the existence of ultrasonication and a filtration process and a luminescence property is shown in Table 7 using the constituent for hole-injection transporting beds (constituent 15) shown in Table 18. PPV (poly (Paraphenylenevinylene)) was used as a green luminous layer.

[0088]

[Table 20]

工程		膜質	発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	発光開始電圧 [V <sub>th</sub> ]	発光寿命 [hr]
超音波処理 工程と濾過 工程	有	◎	2000	3.0	5000
	無	△	1000	5.0	500

[0089] It turns out that dispersibility can be raised more by ultrasonication from this result, and the good uniform hole-injection transporting bed of flat nature can be obtained by using further the constituent which filtered ultrasonication dispersion liquid. 0.05 micrometers - 0.1 micrometers of thickness are desirable. The membrane formation nature of a hole-injection transporting bed is because the luminescence property of an element is affected.

[0090] In addition, the manufacturing process of the organic EL element of the gestalt of this operation is the same as that of the gestalt 1 of operation.

[0091]

[Effect of the Invention] According to this invention, high precision patterning of the hole-injection transporting bed by the ink-jet method can be made possible by using the constituent for hole-injection transporting beds as a liquid by making optimal design of material possible and ink-izing a liquid constituent further. Moreover, it becomes possible to carry out hole-injection transporting-bed material, and to manufacture high-reliability and the organic EL element of a high property a conductive compound and by using polymeric materials especially.

[0092] According to ink-jet method patterning concerning this invention, hole-injection transporting-bed formation [ low cost simple and ] can be offered.

[0093] According to the manufacturing method of the organic EL element of this invention, since it can adjust, the size and the pattern of a light emitting device can also set up conditions, such as thickness and the number of dots, arbitrarily. Furthermore, development of the highly minute full color display which was excellent in the luminescence property is attained by combining the red by ink-jet method patterning, and green and blue three-primary-colors

luminous layer formation.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

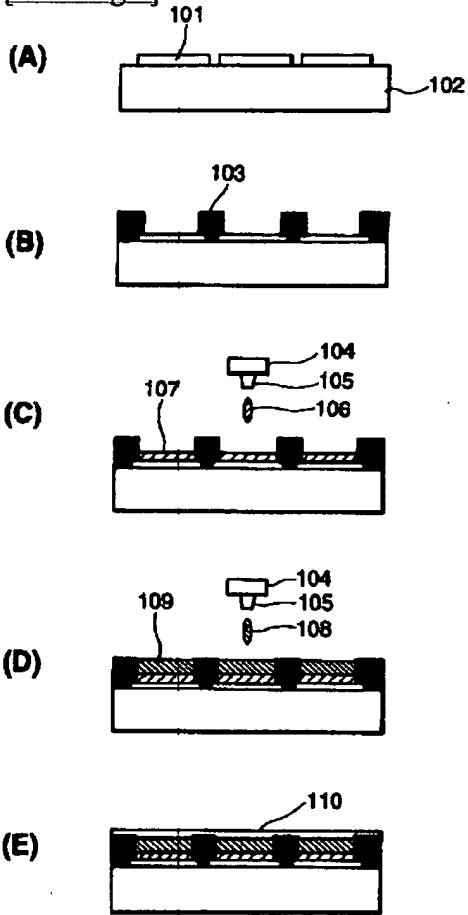
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

[Drawing 1]




---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-106278

(P2000-106278A)

(43)公開日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(51)IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	C 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		33/10	3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/10		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 11 頁)

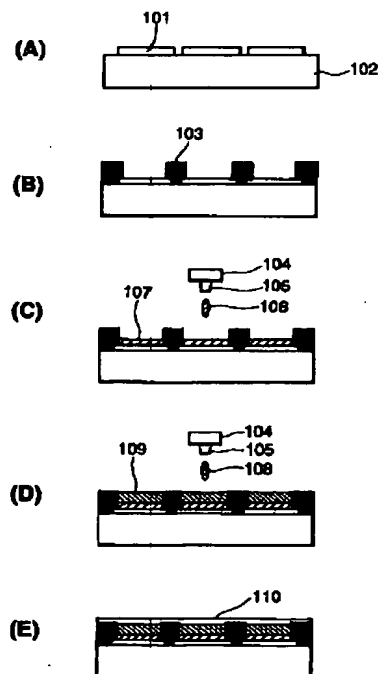
(21)出願番号	特願平10-248816	(71)出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22)出願日	平成10年9月2日(1998.9.2)	(72)発明者	関 俊一 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平9-237103	(72)発明者	木口 浩史 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(32)優先日	平成9年9月2日(1997.9.2)	(74)代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸 (外2名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)	Fターム(参考)	2C056 FB01 3K007 AB00 AB04 AB18 CA01 CB01 DA00 DB03 FA00
(31)優先権主張番号	特願平10-214596		
(32)優先日	平成10年7月29日(1998.7.29)		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 有機EL素子の製造方法及び有機EL素子

(57)【要約】

【課題】 材料や素子設計の最適化を行うことができ、短時間、低コストで精度の高いパターンニング成膜を行うことができる正孔注入輸送層用組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の正孔注入輸送層用組成物は、有機EL素子の正孔注入輸送層をインクジェット式記録ヘッドを用いてパターンニング形成するために用いられる組成物であって、正孔注入輸送層の成分である導電性化合物と溶媒とを含み、インクジェット式記録ヘッドのインク吐出ノズル面を構成する材料に対する接触角が30°から170°の範囲であり、かつ、粘度が1c pから20c pの範囲であって、表面張力が20dyneから70dyneの範囲である。このような物性的特性により、材料や素子設計の最適化を行うことができ、かつ簡便、短時間、低コストで精度の高いパターンニング成膜を行うことができる正孔注入輸送層用組成物を提供することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機 E L 素子の正孔注入輸送層をインクジェット式記録ヘッドを用いてパターンニング形成するために用いられる組成物であって、導電性化合物と溶媒とを含み、前記インクジェット式記録ヘッドのインク吐出ノズル面を構成する材料に対する接触角が  $30^{\circ}$  から  $170^{\circ}$  の範囲である、正孔注入輸送層用組成物。

【請求項 2】 有機 E L 素子の正孔注入輸送層をインクジェット式記録ヘッドを用いてパターンニング形成するために用いられる組成物であって、導電性化合物と溶媒とを含み、粘度が  $1\text{ c p}$  から  $20\text{ c p}$  の範囲である、正孔注入輸送層用組成物。

【請求項 3】 有機 E L 素子の正孔注入輸送層をインクジェット式記録ヘッドを用いてパターンニング形成するために用いられる組成物であって、導電性化合物と溶媒とを含み、表面張力が  $20\text{ dyne}$  から  $70\text{ dyne}$  の範囲である、正孔注入輸送層用組成物。

【請求項 4】 有機 E L 素子の正孔注入輸送層をインクジェット式記録ヘッドを用いてパターンニング形成するために用いられる組成物であって、導電性化合物と溶媒とを含み、前記インクジェット式記録ヘッドのインク吐出ノズル面を構成する材料に対する接触角が  $30^{\circ}$  から  $170^{\circ}$  の範囲であり、かつ、粘度が  $1\text{ c p}$  から  $20\text{ c p}$  の範囲である、正孔注入輸送層用組成物。

【請求項 5】 有機 E L 素子の正孔注入輸送層をインクジェット式記録ヘッドを用いてパターンニング形成するために用いられる組成物であって、導電性化合物と溶媒とを含み、粘度が  $1\text{ c p}$  から  $20\text{ c p}$  の範囲であり、かつ、表面張力が  $20\text{ dyne}$  から  $70\text{ dyne}$  の範囲である、正孔注入輸送層用組成物。

【請求項 6】 有機 E L 素子の正孔注入輸送層をインクジェット式記録ヘッドを用いてパターンニング形成するために用いられる組成物であって、導電性化合物と溶媒とを含み、表面張力が  $20\text{ dyne}$  から  $70\text{ dyne}$  の範囲であり、かつ、前記インクジェット式記録ヘッドのインク吐出ノズル面を構成する材料に対する接触角が  $30^{\circ}$  から  $170^{\circ}$  の範囲である、正孔注入輸送層用組成物。

【請求項 7】 有機 E L 素子の正孔注入輸送層をインクジェット式記録ヘッドを用いてパターンニング形成するために用いられる組成物であって、導電性化合物と溶媒とを含み、前記インクジェット式記録ヘッドのインク吐出ノズル面を構成する材料に対する接触角が  $30^{\circ}$  から  $170^{\circ}$  の範囲であり、かつ、粘度が  $1\text{ c p}$  から  $20\text{ c p}$  の範囲であって、表面張力が  $20\text{ dyne}$  から  $70\text{ dyne}$  の範囲である、正孔注入輸送層用組成物。

【請求項 8】 前記導電性化合物は高分子材料或いは低分子材料の何れかである、請求項 1 乃至請求項 7 のうち何れか 1 項に記載の正孔注入輸送層用組成物。

【請求項 9】 前記導電性化合物の濃度は、 $0.01\text{ w}$

t % 乃至  $10\text{ w t \%}$  の範囲である、請求項 1 乃至請求項 8 のうち何れか 1 項に記載の正孔注入輸送層用組成物。

【請求項 10】 前記導電性化合物が前記溶媒として極性溶媒に溶解又は分散された状態で存在する、請求項 1 乃至請求項 9 のうち何れか 1 項に記載の正孔注入輸送層用組成物。

【請求項 11】 前記極性溶媒は水と低級アルコールの混合溶媒である、請求項 10 に記載の正孔注入輸送層用組成物。

10 【請求項 12】 前記低級アルコールは、メタノール又はエタノールである、請求項 11 に記載の正孔注入輸送層用組成物。

【請求項 13】 前記極性溶媒が水とセロソルブ系溶媒の混合溶媒である、請求項 10 に記載の正孔注入輸送層用組成物。

【請求項 14】 前記セロソルブ系溶媒は、エトキシエタノールである、請求項 13 に記載の正孔注入輸送層用組成物。

20 【請求項 15】 前記組成物中には湿潤剤が含まれている、請求項 1 乃至請求項 14 のうち何れか 1 項に記載の正孔注入輸送層用組成物。

【請求項 16】 前記湿潤剤はグリセリンである、請求項 15 に記載の正孔注入輸送層用組成物。

【請求項 17】 請求項 1 乃至請求項 16 のうち何れか 1 項に記載の正孔注入輸送層用組成物を、超音波処理工程と、濾過工程を経て製造する方法。

30 【請求項 18】 画素領域毎に区画された仕切部材内に形成される、正孔注入輸送層と発光層の積層構造を有する有機 E L 素子の製造方法において、前記画素領域に対応した開口部を備える仕切部材を基板上に形成する工程と、

インクジェット式記録ヘッドを用いて前記開口部内に、請求項 1 乃至請求項 17 のうち何れか 1 項に記載の正孔注入輸送層用組成物を充填する工程と、

前記開口部内に充填された正孔注入輸送層用組成物を乾燥処理して正孔注入輸送層を形成する工程と、を備える有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 19】 請求項 18 に記載の製造方法で製造された有機 E L 素子。

40 【請求項 20】 請求項 18 に記載の製造方法で製造された、前記正孔注入輸送層の膜厚が  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以下である、有機 E L 素子。

【請求項 21】 請求項 18 に記載の製造方法で製造された、前記正孔注入輸送層の膜抵抗が  $0.5 \times 10^9 \Omega / \text{m}^2$  乃至  $5 \times 10^9 \Omega / \text{m}^2$  の範囲である、有機 E L 素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディスプレイ、表示光源などに用いられる電氣的発光素子である有機 E L



(electroluminescence) 素子の製造方法に関するものである。特に、インクジェットパターンニングに好適な正孔注入輸送層用組成物に係わる。

#### 【0002】

【従来の技術】 蛍光性有機分子を含む固体薄膜を電極で挟み電荷を印加すると陽極から正孔（ホール）が、陰極から電子が注入され、これらのキャリアは印加電場により薄膜中を移動し再結合する。この再結合の際放出されたエネルギーは蛍光分子の一重項励起状態（分子励起子）の形成に消費され、この一重項励起子の基底状態への緩和にともなって放出される蛍光を利用した素子が有機EL素子である。

【0003】 ところで、発光層のみからなる単層型構造素子では発光効率が低く、耐久性に問題があるため、陽極と発光層間に密着性の良い正孔注入輸送層を設けた二層構造型素子が提案されている。積層構造を採用することで、キャリアの注入／輸送バランスおよびキャリアの再結合部位の制御により、EL発光素子の発光効率、耐久性を向上させることができる。また、積層構造によれば、発光、注入／輸送といった機能を別々の材料に分担させることができるため、材料、素子の最適設計が可能になるという利点を持つ。

【0004】 これまで二層積層型有機EL素子の正孔注入輸送層化合物としては、ポルフィリン化合物（米国特許第4356429号、同4720432号）、アニリンやピリジンおよびそれらの誘導体低分子（特開平3-34382号）、あるいはカーボン層用いた正孔注入輸送層（特開平8-31573号）などがこれまでに提案されている。これらの低分子系材料を用いた正孔注入輸送層形成には、真空蒸着やスパッタによる成膜法が一般的である。高分子材料としてはポリアニリン（Natre, 357, 477 (1992)）などが知られ、スピノコートなどの湿式法で成膜される。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、真空蒸着やスパッタによる成膜法はバッチ処理であり長時間を有するため量産効率が悪い。また低分子材料の場合には成膜後結晶化しやすく、素子の信頼性が低下するといった課題を有する。一方、高分子材料の場合は分子設計上の自由度が高く、湿式のため材料の最適化がしやすいという利点を有するが、スピノコートなどの成膜法は材料の殆どを浪費するという大きな問題がある。

【0006】 更に、フルカラーディスプレイなど材料の微細パターンニングが必要とされる場合、蒸着法においては高精度のパターンニングは困難であり、またフォトリソグラフィによるパターンニング工程に対しては材料に耐性がないという根本的な問題がある。高分子材料においても同様な問題を有する。正孔注入輸送層あるいはバッファ層として用いられる材料は導電性を有するものであるから完全なパターンニングが実現できれば同一

基板上に設けられた隣の画素間での漏電を引き起こす原因となる。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明は、材料や素子設計の最適化を行うことができ、かつ簡便、短時間、低コストで精度の高いパターンニング成膜を行うことができる正孔注入輸送層用組成物を提供することを課題とする。また、正孔注入輸送層用組成物の製造方法を提供することを課題とする。また、この組成物を用いた有機EL素子の製造法を提供することを課題とする。さらに、この製造方法で製造した、発光特性に優れた有機EL素子を提供することを課題とする。

【0008】 本発明の正孔注入輸送層用組成物は、有機EL素子の正孔注入輸送層をインクジェット式記録ヘッドを用いてパターンニング形成するために用いられる組成物であって、正孔注入輸送層を形成する導電性化合物を分散或いは溶解させる極性溶媒、及び、インクジェットパターンニングを容易にするための湿潤剤とを含み、以下の物性的特性（接触角、粘度、表面張力）を有する。

#### 【0009】 (1) 接触角

インクジェット式記録ヘッドのノズル面を構成する材料と正孔注入輸送層用組成物との接触角は30deg～170degの範囲に設定することが好ましい。特に、35deg～65degの範囲に設定することが好ましい。

【0010】 正孔注入輸送層用組成物がこの範囲の接触角をもつことによって吐出時の飛行曲がりを抑制することができ、精密な吐出制御が可能になる。接触角が30deg未満の場合、正孔注入輸送層用組成物のノズル面における濡れ性が増大し、正孔注入輸送層用組成物を吐出する際に、正孔注入輸送層用組成物がノズル孔の周囲に非対称に付着することがある。この場合、ノズル孔に付着した正孔注入輸送層用組成物と吐出しようとする正孔注入輸送層用組成物との相互間に引力が働くため、正孔注入輸送層用組成物は不均一な力により吐出されることになり、飛行曲がりが生じ、目標位置に着弾できない。また、飛行曲がり頻度が多くなる。一方、接触角が170degを超えると、正孔注入輸送層用組成物とノズル孔との相互作用が極小となり、ノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないため正孔注入輸送層用組成物の吐出量及び吐出タイミングの制御が困難になる。

【0011】 尚、飛行曲がりとは、正孔注入輸送層用組成物をノズル孔から吐出させたとき、正孔注入輸送層用組成物の着弾位置が目標位置に対して30μm以上のずれを生じることをいう。また、飛行曲がり頻度とは、インクジェット式記録ヘッドの圧電体薄膜素子の振動周波数、例えば、14.4kHzで連続吐出したときの飛行曲がりが生じるまでの時間をいう。

#### 【0012】 (2) 粘度

正孔注入輸送層用組成物の粘度は1cp～20cpの範囲が好ましい。特に、2cp～4cpの範囲に設定することが好

ましい。

【0013】正孔注入輸送層用組成物の粘度が1cp未満の場合、ノズル孔における正孔注入輸送層用組成物のメニスカスが安定せず、吐出制御が困難となる。一方、粘度が20cpを超えると、ノズル孔から正孔注入輸送層用組成物を円滑に吐出させることができず、ノズル孔を大きくする等のインクジェット式記録ヘッドの仕様を変更しない限り、インク吐出が困難となる。さらに、粘度が大きい場合、正孔注入輸送層用組成物中の固形成分が析出しやすくなり、ノズル孔の目詰まり頻度が高くなる。

【0014】(3) 表面張力

正孔注入輸送層用組成物の表面張力は20dyne～70dyneの範囲に設定することが好ましい。特に、25dyne～40dyneの範囲内に設定することが好ましい。

【0015】この範囲内の表面張力に設定することにより、上述した接触角と同様、飛行曲がりを抑制し、飛行曲がり頻度を低減することができる。表面張力が70dyne以上になると、ノズル先端でメニスカス形状が安定しないため、正孔注入輸送層用組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難となる。一方、表面張力が20dyne

未満であると、ノズル面の構成材料に対する正孔注入輸送層用組成物の濡れ性が增大するため、上記接触角の場合と同様、飛行曲がりが生じ、飛行曲がり頻度が高くなる。

【0016】この飛行曲がりは、主にノズル孔の濡れ性が不均一である場合や、正孔注入輸送層用組成物の固形成分の付着による目詰まり等によって発生するが、インクジェット式記録ヘッドをクリーニングする（以下、「フッラッシング」という。）ことによって解消することができる。このフッラッシングは通常、インクジェット式記録ヘッド機構に細工をして目詰まりや飛行曲がりを防止するもので、正孔注入輸送層用組成物の吐出が一定時間（以下、「フッラッシング時間」という。）行われなくなると、所定量の正孔注入輸送層用組成物を強制的に吐出させる仕組みになっている。このフッラッシング時間は、正孔注入輸送層用組成物を吐出していないノズルが乾燥し、飛行曲がりを起こすまでの時間を意味し、正孔注入輸送層用組成物の特性を示す指標となる。フッラッシング時間が長い程、インクジェットの印刷技法に適しているといえるため、長時間安定して正孔注入輸送層用組成物を吐出することができる。

【0017】従って、正孔注入輸送層用組成物が上記の物性値を有することで、フッラッシング時間を長くすることができ、大気と正孔注入輸送層用組成物の界面をよりフレッシュな状態に保持することができる。また、吐出される正孔注入輸送層用組成物のドットの濃度を均一にすることができるので正孔注入輸送層用組成物のムラの発生等を防止することができる。さらに、飛行直進性に優れるため、インクジェット式記録ヘッドの制御が容易となり、製造装置を簡易な構成とすることができる。

【0018】尚、極性溶媒として、水と低級アルコール（例えば、メタノール又はエタノール）の混合溶媒が好ましい。また、水とセロソルブ系溶媒（例えば、エトキシエタノール）の混合溶媒としてもよい。また、湿潤剤はグリセリンが好ましい。さらに、本発明の正孔注入輸送層用組成物の製造方法は、超音波処理工程と、濾過工程を経て調整するものである。

【0019】本発明の有機EL素子の製造方法は、画素領域毎に区画された仕切部材内に形成される、正孔注入輸送層と発光層の積層構造を有する有機EL素子の製造方法であって、画素領域に対応した開口部を備える仕切部材を基板上に形成する工程と、インクジェット式記録ヘッドを用いて前記開口部内に、本発明の正孔注入輸送層用組成物を充填する工程と、開口部内に充填された正孔注入輸送層用組成物を乾燥処理して正孔注入輸送層を形成する工程と、を備える。この方法により、正孔注入輸送層の膜厚、ドット数等の条件を任意に調整することができるため、有機EL発光素子のサイズやパターンも任意に設定することができる。

【0020】本発明の有機EL素子は、上記の方法で製造されるものであり、正孔注入輸送層の膜厚が、0.1μm以下とする。また、正孔注入輸送層の膜抵抗は、 $0.5 \times 10^9 \Omega / m^2$ 乃至 $5 \times 10^9 \Omega / m^2$ の範囲とする。正孔注入輸送層の膜厚、膜抵抗を上記の範囲に設定することで、有機EL素子の発光特性を向上させることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】発明の実施の形態1. 以下、本実施の形態に係わる正孔注入輸送層用組成物、有機EL素子の製造方法及び有機EL素子について説明する。

【0022】正孔注入輸送層用組成物は、主として正孔注入輸送層を形成する導電性化合物、分散溶媒、湿潤剤を含み、インクジェット方式によるパターン成膜に用いられる。この正孔注入輸送層を形成する導電性化合物は陽極よりイオン化ポテンシャルが低い化合物が望ましい。例えば、陽電極としてITOを用いた場合、低分子系材料としては、銅フタロシアニン等のポルフィリン化合物が挙げられる。

【0023】尚、その他の添加剤、被膜安定化材料を添加してもよく、例えば、粘度調製剤、老化防止剤、pH調製剤、防腐剤、樹脂エマルジョン、レベリング剤等を用いることができる。

【0024】（実施例）導電性化合物（正孔注入輸送層成分）として、銅フタロシアニンをを用いた場合の、正孔注入輸送層用組成物の物性的特性について検討した。試料は表1乃至表10に示す組成物1乃至組成物10を調整した。

【0025】組成物1

【0026】

【表1】

7	組成	8 含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	70
湿潤剤	グリセリン	5

【0027】組成物2

\*【表2】

【0028】

\*

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	65
	メタノール	5
湿潤剤	グリセリン	5

【0029】組成物3

※【表3】

【0030】

※

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	65
	エトキシエタノール	5
湿潤剤	グリセリン	5

【0031】組成物4

★【表4】

【0032】

★

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	メタノール	70
湿潤剤	グリセリン	5

【0033】組成物5

☆【表5】

【0034】

☆

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	N, N-メチルホルムアミド	70
湿潤剤	グリセリン	5

【0035】組成物6

◆【表6】

【0036】

◆40

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	75
湿潤剤	—	0

【0037】組成物7

【表7】

【0038】

9	組成	10 含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	70
	メタノール	5
湿潤剤	—	0

【0039】組成物8

\*【表8】

【0040】

\*

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	70
	エトキシエタノール	5
湿潤剤	—	0

【0041】組成物9

※【表9】

【0042】

※

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	65
	ブトキシエタノール	5
湿潤剤	グリセリン	5

【0043】組成物10

★【表10】

【0044】

★

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	銅フタロシアニン (10 wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	65
	イソプロピルアルコール	5
湿潤剤	グリセリン	5

【0045】(吐出評価) 表1～表8に示す組成物1～組成物8のインクジェット式記録ヘッドを構成するノズル面構成材料に対する接触角、粘度および表面張力を測定し、それらの吐出性を評価した。吐出評価はインクジェットプリント装置(エプソン製MJ-500C)を用☆

☆いて行った。

【0046】尚、粘度は20℃での測定値である。これらの結果を表11に示す。

【0047】

【表11】

組成物	接触角 [°]	粘度 [cp]	表面張力 [dyne]	吐出性
1	135	3.8	62.8	○
2	91	3.6	40.8	○
3	62	3.1	39.8	◎
4	22	0.8	23.1	×
5	175	0.9	81.0	×
6	118	1.1	71.0	×
7	28	0.8	68.8	×
8	27	0.9	69.2	×

【0048】この結果から、接触角は30°から170°、特に、35°から65°が好ましいことがわかる。また、粘度は1cpから20cp、特に、2cpから4cpが好ましく、表面張力は20dyneから70dyne、特に、25dyneから40dyneの範囲が好ましいことがわかる。

【0049】また、湿潤剤としてグリセリンが混入されている組成物1乃至組成物3は、湿潤剤が混入されていない組成物6乃至組成物8と比較すると、吐出性に優れていることがわかる。従って、インク組成物中に湿潤剤が含まれていることが好ましい。湿潤剤を混入すること

効に防止することができる。かかる潤滑剤としては、例えば、グリセリン、ジェチレングリコール等の多価アルコール類が挙げられるが、グリセリンが特に好ましい。

【0050】（正孔注入輸送層用組成物の製法）表1乃至表3、及び、表9、表10にそれぞれ示す組成物1乃至組成物3、及び、組成物9、組成物10を製造し、超音波処理前後の正孔注入輸送層形成化合物（銅フタロシアン）の粒度分布を測定した。更に、超音波処理後、濾過工程を経た上記正孔注入輸送層用組成物を用い、イ\*

組成物	1 $\mu\text{m}$ の粒度の割合 (%)		成膜性
	超音波処理前	超音波処理後	
1	4.8	46.8	○
2	2.8	31.4	○
3	4.2	43.5	◎
9	2.5	18.5	×
10	3.9	18.2	×

【0054】この結果から、前記分散液を4時間超音波処理することで分散性を上げることができることがわかる。また、超音波処理分散液をさらに濾過することによって、より均一な正孔注入輸送層膜を得ることができる。また、導電性化合物の分散極性溶媒としては、水、又は、水とメタノール或いはエトキシエタノールとの混合溶媒であることが好ましく（組成物1乃至組成物3）、これらの溶媒を用いた場合、成膜性も良いことがわかる。

【0055】（有機EL素子の製造工程）表1乃至表3に示す組成物1乃至組成物3を用いて、以下に示す手順でインクジェット方式による正孔注入輸送層のパターニング成膜を行い、有機EL素子を製造した。

【0056】陽極形成工程（第1図（A））  
本工程はガラス基板102上に陽極101を形成する工程である。ガラス基板102としては、酸やアルカリ等の薬品に侵されにくく、量産可能であるものが好ましい。ITO透明電極を基板102上に0.1  $\mu\text{m}$ の厚さで成膜し、100  $\mu\text{m}$ ピッチでパターニングする。

【0057】仕切部材形成工程（同図（B））  
本工程は、ガラス基板102上に仕切部材103を形成する工程である。具体的には、陽極（ITO電極）101間を埋め、インク垂れ防止壁（バンク）を兼ねた非感光性ポリイミド（仕切部材）をフォトリソグラフィにより形成した。非感光性ポリイミドは幅20  $\mu\text{m}$ 、厚さ2.0  $\mu\text{m}$ とした。

【0058】正孔注入輸送層用組成物吐出工程（同図（C））

\*インクジェット方式パターニングにより形成された正孔注入輸送層の成膜性を評価した。

【0051】これらの結果を表12に示す。超音波処理の効果は1  $\mu\text{m}$ 以下の粒度分布の割合で示した。

【0052】尚、スチレンアクリル樹脂分散液での粒径は1  $\mu\text{m}$ 以上である。

【0053】

【表12】

更に、インクジェットプリント装置（エプソン製MJ-800C）104のヘッド105から正孔注入輸送層用組成物1乃至3（図中106）を吐出し、正孔注入輸送層107をパターニング成膜した。パターニング成膜後、200℃10分の乾燥処理により正孔注入輸送層を形成した。正孔注入輸送層用組成物吐出時において、バンク越しの塗布は見られず、高精度の正孔注入輸送層パターンが得られた。

【0059】発光層組成物充填工程（同図（D））

次いで、緑色発光層としてPPV前駆体（ポリ（パラフェニレンビニレン））組成物を製造した。インクジェット方式により発光層組成物108を吐出し、発光層109をパターニング成膜した。発光層109としては赤色発光を示すローダミンBをドーブしたPPVや青色発光を示すクマリンをドーブしたPPVを用いても良い。赤、緑、青の3原色発光を示す発光層を正孔注入輸送層上に更にパターニングすることにより高精細なフルカラー有機ELディスプレイの製造が可能となる。

【0060】陰極形成工程（同図（E））

最後に、発光層109を覆うように陰電極110を蒸着して有機EL素子を形成した。

【0061】（正孔注入輸送層の成膜評価）上記有機EL素子の製造工程において、正孔注入輸送層用組成物の吐出回数を変えたときの正孔注入輸送層の膜厚、シート抵抗を測定し、成膜性を評価した。これらの結果を表13に示す。

【0062】

【表13】

13		14			
組成物	吐出回数	膜厚 [ $\mu\text{m}$ ]	抵抗 [ $\Omega/\text{m}^2$ ]	成膜性	発光輝度 [ $\text{cd}/\text{m}^2$ ]
1	1	0.05	$5.0 \times 10^9$	○	2000
	3	0.14	$1.7 \times 10^9$	○	1900
	5	0.26	$0.9 \times 10^9$	×	1600
2	1	0.03	$0.7 \times 10^9$	◎	2000
	3	0.1	$0.2 \times 10^9$	×	1500
	5	0.14	$0.1 \times 10^9$	×	1500
3	1	0.02	$0.5 \times 10^9$	◎	2000
	3	0.06	$0.2 \times 10^9$	○	1800
	5	0.1	$0.1 \times 10^9$	×	1400

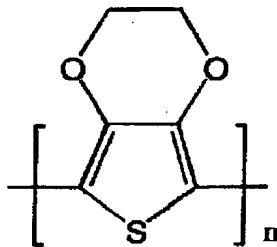
【0063】この結果から、低分子系材料の場合、正孔注入輸送層の膜厚が $0.05\mu\text{m}$ 以下であり、膜抵抗値が $0.5 \times 10^9 \Omega/\text{m}^2$ から $5 \times 10^9 \Omega/\text{m}^2$ である場合、発光特性が良いことがわかる。

【0064】（作用）本実施の形態のインクジェット方式パターンニングによれば、微細パターンニングを簡便に短時間かつ低コストで実現できる。従って、べた成膜法では解決することのできなかった正孔注入輸送層自身による漏電の心配はない。また、吐出量あるいは吐出回数の加減により膜厚の制御が容易にできるため、それによって薄膜設計の最適化が可能となる。

【0065】発明の実施の形態2。本実施の形態は、正孔注入輸送層を形成する導電性化合物を溶液からの成膜が可能な材料（高分子材料）としたもので、ポリアニリン、ポリシラン等の導電性高分子を用いるものである。特に、水を主溶媒として使えること、混合比により特性を調節できることからPEDT（ポリエチレンジオキシチオフェン）

【0066】

【化1】



組成物	材料名	含有量 (wt%)
正孔注入輸送層成分	PEDT/PSS混合水分散液 (1.0wt%)	20
極性溶媒	水	80
湿潤剤	—	0

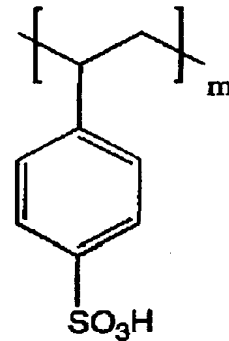
【0073】組成物12

【0074】

\* 【0067】とPSS（ポリスチレンスルホン酸）

【0068】

【化2】



【0069】の混合材料が好ましい。

【0070】（実施例）高分子材料（正孔注入輸送層成分）として、PEDT/PSS混合水溶液を用いた場合の正孔注入輸送層用組成物を、表14乃至表18に示す5種類（組成物11乃至組成物15）を調整し、物性的特性（接触角、表面張力及び粘度）を測定した。

【0071】組成物11

【0072】

【表14】

【表15】

組成物	材料名	含有量 (wt %)
正孔注入輸送層成分	PEDT/PSS混合水分散液 (1.0wt %)	20
極性溶媒	N, N-ジメチルホルムアミド	75
湿潤剤	グリセリン	5

【0075】組成物13

\*【表16】

【0076】

\*

組成物	材料名	含有量 (wt %)
正孔注入輸送層成分	PEDT/PSS混合水分散液 (1.0wt %)	20
極性溶媒	水	75
湿潤剤	グリセリン	5

【0077】組成物14

※【表17】

【0078】

※

組成物	材料名	含有量 (wt %)
正孔注入輸送層成分	PEDT/PSS混合水分散液 (1.0wt %)	20
極性溶媒	水	70
	メタノール	5
湿潤剤	グリセリン	5

【0079】組成物15

★【表18】

【0080】

★

組成物	材料名	含有量 (wt %)
正孔注入輸送層成分	PEDT/PSS混合水分散液 (1.0wt %)	20
極性溶媒	水	65
	エトキシエタノール	10
湿潤剤	グリセリン	5

【0081】吐出評価は、インクジェットプリント装置（エプソン製MJ-800C）を用いて行った。また、成膜性の評価は、吐出による塗布後、200℃、10～60分の加熱処理後の膜状態を評価した。粘度は20℃☆

☆での測定値である。

【0082】

【表19】

組成物	接触角[°]	粘度[ cps ]	表面張力[ dyne/cm ]	吐出性	成膜性
1	130	1.2	73.0	×	—
2	63	0.9	38.5	×	—
3	120	4.5	68.0	○	△
4	84	4.0	62.3	◎	○
5	64	3.5	40.0	◎	◎

【0083】以上の結果から、導電性高分子材料の濃度は、組成物全体に対して0.01wt %～10.0wt %が好ましく、特に、0.1wt %～5.0wt %が好ましい。導電性高分子の濃度が低すぎると必要な膜厚を得るために吐出回数が多くなってしまい量産効率が悪くなり、一方、導電性高分子の濃度が高すぎても粘度が高くなってしまふからである。

【0084】また、正孔注入輸送層用組成物中には湿潤剤が含まれていることが好ましい。これによりインク組成物がインクジェットノズル口で乾燥・凝固することを

有効に防止することができる。かかる湿潤剤としては、例えば、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコール類が挙げられるが、グリセリンが好ましい。湿潤剤の添加量としては、組成物全体量に対して5wt %～20wt %程度が好ましい。

【0085】正孔注入輸送層用組成物に用いる極性溶媒としては、水と低級アルコールの混合溶媒あるいは水とセロソルブ系溶媒の混合溶媒が好ましい。これらの溶媒を用いることにより導電性化合物の溶解性あるいは分散性を損なうことなく、正孔注入輸送層用組成物のインク

ジェット用ヘッドのノズル面を構成する材料に対する接触角、粘度および表面張力の調整が可能となる。低級アルコールとしてはメタノール、エタノールがより好ましい。セロソルブ系溶媒としては成膜性という点からもエトキシエタノールがより好ましい。

【0086】尚、その他の添加剤、被膜安定化材料を添加してもよく、例えば、粘度調製剤、老化防止剤、pH調製剤、防腐剤、樹脂エマルジョン、レベリング剤等を\*

工程		膜質	発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	発光開始電圧 [V <sub>th</sub> ]	発光寿命 [hr]
超音波処理 工程と濾過 工程	有	◎	2000	3.0	5000
	無	△	1000	5.0	500

【0089】この結果から、超音波処理することにより分散性を上げ、さらに、超音波処理分散液を濾過した組成物を用いることによって平坦性の良い均一な正孔注入輸送層を得ることができることがわかる。膜厚は0.05μm～0.1μmが好ましい。正孔注入輸送層の成膜性は素子の発光特性に影響を及ぼすからである。

【0090】尚、本実施の形態の有機EL素子の製造工程は、実施の形態1と同様である。

#### 【0091】

【発明の効果】本発明によれば、正孔注入輸送層用組成物を液体にすることにより材料の最適設計を可能にし、更に液体組成物をインク化することにより、インクジェット方式による正孔注入輸送層の高精度パターンニングを可能にできる。また、正孔注入輸送層材料として導電性化合物、特に、高分子材料を用いることにより高信頼性、高特性の有機EL素子を製造することが可能となる。

【0092】本発明に係わるインクジェット方式パターンニングによれば、簡便でかつ低コストな正孔注入輸送層形成を提供することができる。

【0093】本発明の有機EL素子の製造法によれば、

\*用いることができる。

【0087】（正孔注入輸送層用組成物の製造方法）表18に示す正孔注入輸送層用組成物（組成物15）を用いて、超音波処理、濾過工程の有無による成膜性および発光特性の比較を表7に示す。緑色発光層としてはPPV（ポリ（パラフェニレンビニレン））を用いた。

#### 【0088】

#### 【表20】

膜厚、ドット数等の条件を任意に調整可能であるため発光素子のサイズやパターンも任意に設定することができる。更に、インクジェット方式パターンニングによる赤色、緑色、青色の3原色発光層形成とを組み合わせることにより、発光特性の優れた高精細フルカラーディスプレイの開発が可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】EL素子の製造工程断面図である。

#### 【符号の説明】

- 101 透明画素電極
- 102 ガラス基板
- 103 仕切部材
- 104 インクジェットプリント装置
- 105 インクジェットヘッド
- 106 正孔注入輸送層用組成物
- 107 正孔注入輸送層
- 108 発光層組成物
- 109 発光層
- 110 陰電極



【図 1】

